

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-265043
(P2001-265043A)

(43)公開日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク*(参考)
G 0 3 G	5/147	5 0 2	2 H 0 6 8
		5 0 4	2 H 0 6 9
	5/047	5/047	
	9/12	9/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2000-80047(P2000-80047)

(22)出願日 平成12年3月22日(2000.3.22)

(71)出願人 000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 伊丹 明彦
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内
Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA20 AA28 BA12
BA13 BA14 BA15 BA22 BB33
BB41 BB58 FA11 FA27 FB07
FB08 FC05 FC08
2H069 DA03 DA04

(54)【発明の名称】電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカートリッジ

(57)【要約】

【課題】解像度低下現象を抑制し、長期に亘って高解像度の画像を提供できる電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】導電性支持体上に感光層、表面保護層を積層してなる電子写真感光体であって、該表面保護層がシロキサン系樹脂を含有し、且つ前記感光体の時間応答性 t_{10} が 0.25 秒以下である電子写真感光体と、個数平均粒径 5 μ m 以下で且つ形状係数が 1.0 以上 1.6 以下の範囲にあるトナーの割合が 65 個数 % 以上のトナーを含有する液体現像剤を用いて、画像形成を行うことを特徴とする電子写真画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層、表面保護層を積層してなる電子写真感光体であって、該表面保護層がシロキサン系樹脂を含有し、且つ感光体の下記に定義する時間応答性 t_{10} が0.25秒以下である電子写真感光体と、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下で且つ形状係数が1.0以上1.6以下の範囲にあるトナーの割合が65個数%以上のトナーを含有する液体現像剤を用いて、画像形成を行うことを特徴とする電子写真画像形成方法。

〈時間応答性 t_{10} 〉 時間応答性 t_{10} は $|600\text{V}| \pm 20\text{V}$ に帶電させた感光体を $|200\text{V}|$ 以下に光減衰できる十分な光量で光照射を行なった場合に、光照射後 10 m sec 間隔で測定した表面電位の隣り合うデーター間の電位差の10点平均が 10 V 以下となるまでの時間である。上記表面電位の隣り合うデーター間の電位差の10点平均が 10 V 以下となるまでの時間とは、該隣り合うデーター間の電位差データーを逐次時間列で1データーブツづらした10個のデーターブロックとし、該データーブロックの10個の電位差データーの平均値が 10 V 以下となる最初の時間を意味する。

【請求項2】 前記感光体の感光層と表面保護層の総膜厚が $15 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真画像形成方法。

【請求項3】 前記表面保護層が、電荷輸送性を有する構造単位を含み架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真画像形成方法。

【請求項4】 前記架橋構造を有するシロキサン系樹脂が、少なくとも下記一般式(1)で表される構造単位を含むシロキサン系樹脂であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の電子写真画像形成方法。

一般式(1) $\equiv S - Z - X$

(式中、Xは電荷輸送性能を有する構造単位、Zは隣接する結合原子(SとC)を除いた二価以上の原子又は基を表す。)

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項記載の電子写真画像形成方法において、少なくとも帶電、像露光、現像、ブレードクリーニングの各工程を有し、且つ前記像露光を照射スポット面積が $2000 \mu\text{m}^2$ 以下の光を用いて行なうことを特徴とする電子写真画像形成方法。

【請求項6】 前記照射スポット面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項5記載の電子写真画像形成方法。

【請求項7】 少なくとも帶電、像露光、現像、ブレードクリーニングの各手段を有し、請求項1～4の何れか1項記載の電子写真画像形成方法を用いて画像形成することを特徴とする電子写真画像形成装置。

【請求項8】 電子写真感光体と、少なくとも帶電、像露光、現像、クリーニングの各手段を有する電子写真画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジにおいて

て、請求項1～4の何れか1項記載の電子写真画像形成方法を用いて画像形成を行い、電子写真感光体と、帯電器、露光器、現像器或いはクリーニング器のいずれか1つとを一体に組み合わせて形成され、該電子写真画像形成装置内に出し入れ自由に設置されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカートリッジに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年デジタル複写機の分野ではより高画質への要求が高まり、高解像度の画像形成条件が検討されている。特に原画像を忠実に再現するには高解像度が要求される場合には、現像するトナーの小粒径化が有効であることが指摘されている。

【0003】 これまで汎用的に使用してきた乾式の現像剤も小粒径化がすすみ、これにつれて解像度も大幅に改善してきた。しかしながら、乾式トナーは人体への悪影響から $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のものを使用することは困難である。このためいわゆる高解像度の画像を得るためににはより小粒径のトナーを人体への影響なく使用できる液体現像剤が注目されている。

【0004】 又、用いられる感光体の組成という観点からは、アモルファスシリコンのように表面抵抗の低い感光体では、キャリアの拡散を招き高品位の画像が得られにくく、多種な素材から適正な選択が可能な有機感光体の方が、高解像度にも対応した感光体が得やすい。

【0005】 従って、液体現像剤と有機感光体との組み合わせにより、高解像度の要求にも対応できる画像形成が可能となることが期待される。

【0006】 一方、高画質とともにオンデマンド分野へのニーズの高まりによって有機感光体にも大量プリントに耐えうる耐久性が求められるようになってきた。有機感光体の欠点としては機械的強度に劣るため、高解像の画像形成を長期にわたって安定に行なうことが困難であるという問題がある。そのため有機感光体の機械的強度を上げる試みとして、従来より高強度の表面保護層を設置することが検討してきた。

【0007】 しかし、実際に表面保護層を設置した感光体を液体現像剤で現像した場合には、表面保護層の無い場合に比べて解像度が低下する現象が認められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、この解像度低下現象を抑制し、長期に亘って高解像度の画像を提供できる電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカートリッジを提供するためになされた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記構

成の何れかを探すことにより達成される。

【0010】〔1〕導電性支持体上に感光層、表面保護層を積層してなる電子写真感光体であって、該表面保護層がシロキサン系樹脂を含有し、且つ感光体の前記に定義する時間応答性 t_{α} が 0.25 秒以下である電子写真感光体と、個数平均粒径 5 μm 以下で且つ形状係数が 1.0 以上 1.6 以下の範囲にあるトナーの割合が 65 個数% 以上のトナーを含有する液体現像剤を用いて、画像形成を行うことを特徴とする電子写真画像形成方法。

【0011】〔2〕前記感光体の感光層と表面保護層の総膜厚が 15 μm 以下であることを特徴とする〔1〕記載の電子写真画像形成方法。

【0012】〔3〕前記表面保護層が、電荷輸送性を有する構造単位を含み架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の電子写真画像形成方法。

【0013】〔4〕前記架橋構造を有するシロキサン系樹脂が、少なくとも前記一般式(1)で表される構造単位を含むシロキサン系樹脂であることを特徴とする〔1〕、〔2〕又は〔3〕記載の電子写真画像形成方法。

【0014】〔5〕〔1〕～〔4〕の何れか 1 項記載の電子写真画像形成方法において、少なくとも帶電、像露光、現像、ブレードクリーニングの各工程を有し、且つ前記像露光を照射スポット面積が 2000 μm^2 以下の光を用いて行うことを特徴とする電子写真画像形成方法。

【0015】〔6〕前記照射スポット面積が 1000 μm^2 以下であることを特徴とする〔5〕記載の電子写真画像形成方法。

【0016】〔7〕少なくとも帶電、像露光、現像、ブレードクリーニングの各手段を有し、〔1〕～〔4〕の何れか 1 項記載の電子写真画像形成方法を用いて画像形成することを特徴とする電子写真画像形成装置。

【0017】〔8〕電子写真感光体と、少なくとも帶電、像露光、現像、クリーニングの各手段を有する電子写真画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジにおいて、〔1〕～〔4〕の何れか 1 項記載の電子写真画像形成方法を用いて画像形成を行い、電子写真感光体と、帶電器、露光器、現像器或いはクリーニング器のいずれか 1 つとを一体に組み合わせて形成され、該電子写真画像形成装置内に出し入れ自由に設置されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0018】本発明者等は、上記本発明の目的を達成すべく検討を行った結果、解像度を低下させる要因としては静電潜像の乱れが原因であることが明らかとなった。

【0019】日本画像学会誌第 38 卷第 4 号 296 頁には高密度画像の潜像劣化は、電荷輸送層の拡散定数

(D) とドリフト移動度 (μ) の比 D/μ が大きくなると静電潜像への拡散の効果が無視できず、電荷輸送層

の膜厚が大きくなると潜像劣化は大きくなると記述されている。

【0020】本発明者等はこの点に着目して検討を重ねた結果、電荷の拡散を抑制するには感光層と表面保護層トータルでの電荷発生から表面の潜像形成までの応答時間が重要であることを見いだした。

【0021】つまり、感光体の応答速度が、先に定義した時間応答性 t_{α} の値で 0.25 秒以下に設計することで、高解像度の画像を得ることができる。時間応答性 t_{α} を 0.25 秒以下とするためには表面保護層の電荷輸送性を十分に確保することが重要であり、種々の表面保護層の中でもシロキサン系樹脂を含む表面保護層、更には電荷輸送性を有する構造を有するシロキサン系樹脂がもっとも好ましい。

【0022】即ち、液体現像剤としては乾式トナーよりも小粒径で、且つ形状の揃った特定の形状係数を持つトナーを用いることで、従来の方式よりも高解像度の画像を得ることができる。又、感光体は表面保護層にシロキサン系樹脂を用い、電荷輸送層トータルでの応答性 t_{α} を 0.25 秒以下とすることで、液体現像剤の高解像度の画像再現性を有効に引き出し、しかも高耐久な画像形成方法を提供することができる。

【0023】本発明に用いられるトナーの「形状係数」は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0024】

$$\text{形状係数} = [(\text{最大径}/2)^2 \times \pi] / \text{投影面積}$$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0025】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により 2000 倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING

IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100 個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0026】本発明に用いられるトナーにおいては、この形状係数が 1.0 ～ 1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合を 65 個数% 以上とする必要があり、より好ましくは、70 個数% 以上である。さらに好ましくは、この形状係数が 1.2 ～ 1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合を 65 個数% 以上とすることであり、より好ましくは、70 個数% 以上である。

【0027】なお、本発明におけるより好ましいトナー粒径の範囲は個数平均粒径で 0.5 ～ 4.5 μm である。

【0028】更に本発明の光照射後の表面電位減衰時間応答性が十分に速いことから、光スポット面積を微細化

しても、与えられた画像情報を劣化させないで潜像形成をすることができる。

【0029】本発明の感光体は像露光をスポット面積が $2000 \mu\text{m}^2$ 以下のビームで行う画像形成方法、或いは画像形成装置において、該感光体の特徴を十分に發揮することができる。該スポット面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以下のビーム光を用いても本発明の感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置は十分に該スポット面積に対応した画像を形成することができる。特に、本発明の硬化性樹脂層を有する感光体は該感光体の感光層と硬化性樹脂層の総膜厚を $15 \mu\text{m}$ 以下とすると、前記本発明の時間応答性が更に短縮されるため、スポット面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以下の微細なビーム光であっても、該ビーム光に対する潜像形成をより忠実に再現することが可能になる。その結果 400 dpi （幅 2.54 cm 中のドット数を表す）以上で、 256 階調を実現するところのきわめて優れた画像品質を達成することができる。

【0030】前記ビーム光のスポット面積とは該ビーム光の強度がピーク強度の $1/e$ 以上の光強度に対応する面積で表される。

【0031】用いられる光ビームとしては半導体レーザーを用いた走査光学系、及びLEDや液晶シャッター等の固体スキャナー等があり、光強度分布についてもガウス分布及びローレンツ分布等があるがそれぞれのピーク強度の $1/e$ までの部分をスポット面積とする。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の実施の態様につき更に説明する。

【0033】一般に、湿式画像形成装置は、感光体上に形成した静電潜像をトナーと分散剤等とからなる液体現像剤に接触させて、トナーの電気泳動によって静電潜像にトナーを付着させて顕像化するものであり、顕像化した後、紙に転写し加熱定着する。上記工程を各色のトナーを用いて繰り返し、カラー画像を形成するタイプなど各種の応用がある。

【0034】このような湿式画像形成装置において、液体現像剤の構成成分の一つである分散剤は、直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの炭化水素系の溶剤（溶媒）、即ちキシロール、トルエン、四塩化炭素などの有機溶剤からなることが知られている。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、ドデカン、イソドデカン、ノナン、アイソバーパーG、アイソバーパーL、ノルバー12、ノルバー13、ノルバー15（アイソバーよりノルバーはエクソン社の商品名）、ソルベツツ100、シェルゾル（シェル社）、I.P.ソルベント（出光石油社製）などが挙げられる。

【0035】これまで上記の分散剤を用いた液体現像剤と組み合わせて用いられる感光体は、アモルファスセレン、セレンーテルル、セレンーヒ素、アモルファスシリ

コン、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機系の光導電性物質に限られていた。例えば、特開平4-1774号公報では、液体現像剤によって劣化しにくい感光体ドラム（感光媒体）として、アモルファスシリコンを使用した構成が提案されている。

【0036】有機系感光体は無機系のものに比べ、透明性、皮膜形成性、可撓性、製造性などの点で優れているという利点がありながら、液体現像剤と長期間接触すると劣化して光導電特性が変化したり、消滅したりするため、湿式現像では使用できなかった。劣化の理由のひとつは、従来の有機系感光体の最表面を構成している樹脂層において、樹脂中に溶解されている低分子量の電荷輸送物質（CTM）が、液体現像剤の分散剤により溶け出してしまうことにある。従って、感光体を多数回再使用する電子写真方式の複写装置やプリンタに使用することができなかった。しかし、本発明の如くシリコサン系樹脂の表面保護層を設けることにより、この問題は解消される。

【0037】尚、従来から、電子写真印刷版、製版用オフセットマスターとして、有機系感光体が液体現像との組合せで使用されているが、この場合は、トナー画像を一回のみ作製することに使用するので、有機系感光体と液体現像との接触は、光導電性を発揮した後になり、分散剤による有機系感光体の劣化は何等問題にならない。

【0038】次に本発明の画像形成プロセスについて図に基づいて説明する。図1は本発明に使用できる画像形成プロセスの構成説明図である。矢印方向に回転する光導電体（有機感光体）Lを回転させながらコロナ帯電器Eにて該光導電体を帯電させる。キャリヤ液をプリウェットする場合は塗布器Fのローラーで絶縁性液体を塗布する。

【0039】Gは書き込み露光部である。Kはトナーの現像ローラーでトナー容器IよりトナーローラーJにより現像ローラーKに塗布する。均一に塗布するために電着法で塗布することもできる。現像ローラー上のトナー層はコロナ放電部Hにより電圧が印加され、次に光導電体L上の潜像は現像ローラーKにより現像されて可視化される。各ローラーはゴム、金属、プラスチックス等で、表面が平滑のもの、粗いもの、スポンジ状、弾力を有するもの、表面エネルギーの低い材料等が、いずれも必要に応じて使用できる。

【0040】そして記録材（転写材）Bに転写部材Aにより光導電体L上のトナー像を転写する。転写の方法は圧力、またはコロナ放電、加熱、又は加熱と圧力、コロナ放電と圧力、コロナ放電と加熱との組合せ等によりなされる。さらに光導電体上をクリーニングするためクリーニングローラーCとクリーニングブレードDが用いられ、残存トナーを除去する。そして次のコピーを行うプロセスへと移行する。

【0041】図2は図1と違う点としてプリウェット液

の塗布器Fをローラーからフェルトでコーティングする方式とした。プリウェット液は必要に応じてフェルトで塗布されるが、無論必ずしも塗布しなくてもよい。トナーはトナー容器IよりローラーJ₁、J₂を通して現像ローラーKに塗布され、塗布されたトナー層にコロナ放電部Hより直流電圧が印加される。図2の現像ローラーKは図1より光導電体Lとの接触幅を長くしてあり、潜像を十分トナーで現像できるように工夫されている。

【0042】光導電体上に現像されたトナー像は記録材Bに転写部材Aにより転写される。必要に応じて、さらに乾燥部でトナー像を記録材に定着させる。

【0043】図3はカラー画像を出力する場合の現像プロセスの一例を示したものである。光導電体上にイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのトナー容器I及びトナーローラーJがあり、一色ごとに感光体Lの潜像を現像し、中間転写体Mに転写後、さらに記録材Bに転写部材Aにより転写しカラーコピーを作製する。

【0044】又、図4はカラー画像用の作像プロセスである。図3と同様イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックトナーを収納するトナー容器I及びトナーローラーJがあり、Jにトナー層を塗布されるベルトNにより光導電体L上の潜像を現像し記録材Bにトナー像を転写するものである。トナー層を塗布するベルトNにはクリーニングローラーOとクリーニングブレードPが当接し、クリーニングベルトを再利用するものである。ベルトNは、PET、ゴム、金属ベルト等であり、ベルトの弾力性、表面粗さ、表面エネルギー等を変化させ使用できる。

【0045】本発明における電子写真液体現像剤の構成は、溶媒（非極性で高絶縁性液体）中に着色剤、接着剤、電荷制御剤などを分散させたものである。

【0046】着色剤は頭像化の役割を担うものであり、多くの無機および有機顔料・染料が挙げられるが、カーボンブラック、群青、紺青、フタロシアニン系顔料、アシン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、アゾ系染顔料、縮合系染顔料等が使用される。

【0047】中でも顔料表面を分散剤すなわち担体液（非極性高絶縁性液体）に不溶な樹脂で被覆した着色剤を用いればフィルミング現象の防止に効果がある。顔料表面を担体液に不溶な樹脂で覆うことにより分散時において顔料が溶媒に溶けにくくなるためである。

【0048】具体的には例えば、フタロシアニンブルー30質量部、スチレン/ビニルトルエン/ビニルビロリドン（40/3/5）共重合体80質量部をニーダー中で140℃で加熱混練後、150℃の熱ローラーで2時間混練し、粉碎して着色剤（顔料）をつくり、続いてスチレン-ビニルトルエン-ビニルビロリドン共重合体、アクリル樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタクリレート-フマル酸共重合体などの溶媒に不溶なポリマーで顔料表面を被覆する。このよう

な溶媒に不溶な樹脂で表面被覆した顔料を使用すれば、粒径0.1μm以下の微粒子トナーは生成されにくい。

【0049】接着剤は定着の役割を担う樹脂やポリマーである。具体的には酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等に代表されるビニルエステルの重合ポリマー、アクリル酸およびメタクリル酸エステルの重合ポリマーであり、さらにはスチレン-βタジエン系に代表される合成樹脂ゴム、および天然ゴム、および天然ゴム変性物、ロジンおよびロジン変性樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、スチレン樹脂、クマロンインデン樹脂、シクロペンタジエン重合ポリマーに代表される石油系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体、ポリエチレンワックスなどが使用される。

【0050】電荷制御剤はトナーの極性を安定に保つ役割を担うもので、無機および有機顔料、有機染料、分子内に極性基を持つ樹脂および芳香族カルボン酸、アルコール、ケトン、エステル、エーテルおよびアミン等が使用され、さらにこれを含むポリマーもこの目的に使用される。又、必要に応じて各種金属石ケン例えばナフテン酸コバルト、オクテノ酸マンガン等も使用される。

【0051】上記4つの成分は明確に分類されるものではなく、例えば染料・顔料は着色の役割と同時に荷電制御の役割を担う場合もあり、また極性基を持つ樹脂又はポリマーは定着の役割と同時に電荷制御の役割を担う場合もある。

【0052】本発明に係わる液体現像剤には、液体トナーを溶媒によく分散させるために、通常液体トナー中に分散剤が添加される。分散剤としてはサンワックスE200、E250P、131-P（三洋化成工業社製）等のポリエチレン樹脂、ビスコール500P、600P（三洋化成工業社製）等のポリプロピレン樹脂、デンカビニルSS-100、SS-130、DS-130（電気化学工業社製）等の塩化ビニル樹脂、パラフィンワックス、天然ろうや界面活性剤等が挙げられる。

【0053】次に粒径0.1μm以下のトナー粒子（微粒子トナー）を分離するには以下の二つの代表的な方法による。

【0054】A. トナー分散後に行う方法

B. トナー分散前に行う方法

このような方法により粒径0.1μm以下の微粒子トナーを30質量%以下、好ましくは10質量%以下とすることが出来る。

【0055】又、固体分濃度が高ければ高濃度の画像が形成することができるといった利点があるにも拘らず、フィルミング現象を防ぐために、従来においては3.0質量%、更には1.0質量%以下の液体トナーがよく用いられてきたが、本発明においてはこの点の改善もなす事が出来る。

【0056】次に、本発明の効果を奏する構成要素とし

ての特定の有機感光体について説明する。

【0057】本発明に用いられる特定の有機感光体としては、樹脂層が、シロキサン系樹脂を含有することを特徴としている。樹脂層が架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有することが好ましい。

【0058】本発明に用いられる特定の有機感光体の構成は、通常ドラム状の基体表面に、下引き層（中間層）、電荷発生層、および電荷輸送層の順に積層されて構成され、更にその上に架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する樹脂層が表面層となるのが普通である。

【0059】前記シロキサン系樹脂は、電荷輸送性能を有する構成単位を有することが好ましい。

【0060】電荷輸送性能を有する構成単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂は公知の方法により、即ち水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を用いて製造される。前記有機ケイ素化合物は下記一般式（A）～（D）の化学式で示される。

【0061】

【化1】

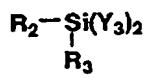
一般式(A)



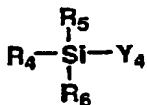
一般式(B)



一般式(C)



一般式(D)



【0062】式中、 R_1 ～ R_6 は式中のケイ素に炭素が直接結合した形の有機基を表し、 Y_1 ～ Y_6 は水酸基又は加水分解性基を表す。

【0063】上記一般式（A）～（D）中の Y_1 ～ Y_6 が加水分解性基の場合は、加水分解性基としてメトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。 R_1 ～ R_6 に示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -（3,4-エボキシシクロヘキシル）エチル等の含エボキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含（メタ）アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1,

1, 1-トリフルオロプロピル、ノナフルオロヘキシリル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基等を挙げができる。又、 R_1 ～ R_6 はそれぞれの有機基が同一でも良く、異なっていてもよい。

【0064】前記シロキサン系樹脂の原料として用いられる前記有機ケイ素化合物は、一般にはケイ素原子に結合している加水分解性基の数が1のとき、有機ケイ素化合物の高分子化反応は抑制される。2、3又は4のときは高分子化反応が起こりやすく、特に3或いは4では高度に架橋反応を進めることができる。従って、これらをコントロールすることにより得られる塗布層液の保存性や塗布層の硬度等を制御することが出来る。

【0065】又、前記シロキサン系樹脂の原料としては前記有機ケイ素化合物を酸性条件下又は塩基性条件下で加水分解してオリゴマー化或いはポリマー化した加水分解化合物を用いることもできる。

【0066】尚、シロキサン系樹脂とは前記の如く、予め化学構成単位にシロキサン結合を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを反応させて（加水分解反応、触媒や架橋剤を加えた反応等を含む）3次元網目構造を形成し、硬化させた樹脂を意味する。即ち、シロキサン結合を有する有機ケイ素化合物を加水分解反応とその後の脱水縮合によりシロキサン結合を促進させ3次元網目構造を形成させ、その結果生成した架橋構造を有するシロキサン系樹脂を意味する。

【0067】又、前記シロキサン系樹脂は水酸基或いは加水分解性基を有するコロイダルシリカを含ませて、架橋構造の一部にシリカ粒子を取り込んだ樹脂としてもよい。

【0068】本発明に好ましく用いられる電荷輸送性能を有する構成単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂とは、電子或いは正孔のドリフト移動度を示す特性を有する化学構造（=電荷輸送性能を有する構成単位）をシロキサン系樹脂中に部分構造として組み込んだものである。具体的には一般的に電荷輸送物質として用いられる化合物（以後電荷輸送性化合物又はCTMとも云う）を該シロキサン系樹脂中に部分構造として有している。

【0069】尚、前記の電荷輸送性能を有する構成単位とは、別の定義としてはTime-Off-Light法などの電荷輸送性能を検知できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる構成単位、或いは残基として表現することもできる。

【0070】以下にシロキサン系樹脂中に有機ケイ素化合物との反応により電荷輸送性能を有する構成単位を形成することのできる電荷輸送性化合物について説明する。

【0071】例えば正孔輸送型CTMとしては、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾー

ル、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、ビスイミダゾリジン、スチリル、ヒドラゾン、ベンジシン、ピラゾリン、スチルベン化合物、アミン、オキサゾロン、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キナゾリン、ベンゾフラン、アクリジン、フェナジン、アミノスチルベン、ポリー-N-ビニルカルバゾール、ポリー-1-ビニルビレン、ポリー-9-ビニルアントラセンなどの化学構造を前記シロキサン系樹脂の部分構造として含有する。

【0072】一方、電子輸送型CTMとしては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、テトラニトロベンゼン、二トロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロライミド、クロラニル、プロマニル、ベンゾキノン、ナフトキノン、ジフェノキノン、トロボキノン、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、4-ニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 α -シアノ- β -(p-シアノフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2, 7-ジニトロフルオレン、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン、9-フルオレニリデンジシアノメチレンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオロニリデンジシアノメチレンマロノジニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3, 5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸等がある。

【0073】本発明において、好ましい電荷輸送性能を有する構造単位は、前記の如き通常用いられる電荷輸送性化合物の残基であり、該電荷輸送性化合物を構成する炭素原子又はケイ素原子を介して前記一般式(1)中のZで示される連結原子又は連結基に結合し、Yを介してシロキサン系樹脂中に含有される。

【0074】但し、Zが3価以上の原子の時は式中のS iとCに結合する以外のYの結合手は、同一分子中のいずれかの構成原子と結合しているか又は他の分子の原子、分子基と連結した構造を有する。

【0075】又、前記一般式(1)の中で、Z原子として、特に酸素原子(O)、硫黄原子(S)、窒素原子(N)が好ましい。

* 【0076】ここで、Zが窒素原子(N)の場合、前記連結基は-NR-で表される(Rは水素原子又は1価の有機基である)。

【0077】電荷輸送性能を有する構造単位Xは式中では1価の基として示されているが、シロキサン系樹脂と反応させる電荷輸送性化合物が2つ以上の反応性官能基を有している場合は硬化性樹脂中で2価以上のクロスリンク基として接合してもよく、単にペンドント基として接合していくてもよい。

【0078】前記原子、即ちO、S、Nの原子はそれぞれ電荷輸送能を有する化合物中に導入された水酸基、メルカプト基、アミン基と水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物との反応によって形成され、シロキサン系樹脂中に電荷輸送性能を有する構造単位を部分構造として取り込む連結基である。

【0079】次に本発明中の水酸基、メルカプト基、アミン基、有機ケイ素含有基を有する電荷輸送性化合物について説明する。

【0080】前記水酸基を有する電荷輸送性化合物は、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つ水酸基を有している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示される電荷輸送性化合物を挙げができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送能を有し、且つ水酸基を有している化合物であればよい。

【0081】X-(R,-OH)。

ここにおいて、

X: 電荷輸送性能を有する構造単位

R: 単結合、置換又は無置換のアルキレン基、アリーレン基

m: 1~5の整数である

その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。例えばトリアリールアミン系化合物は、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン構造を電荷輸送性能を有する構造単位=Xとして有し、前記Xを構成する炭素原子を介して、又はXから延長されたアルキレン、アリーレン基を介して水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

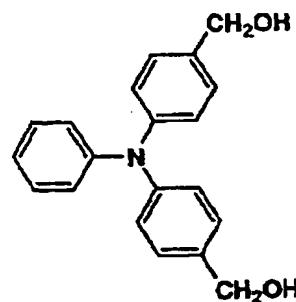
40 【0082】1. トリアリールアミン系化合物

【0083】

【化2】

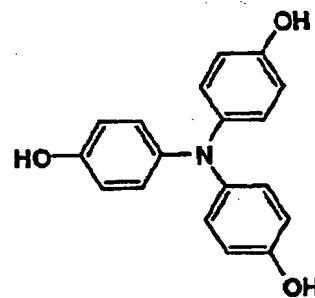
(8)

特開2001-265043

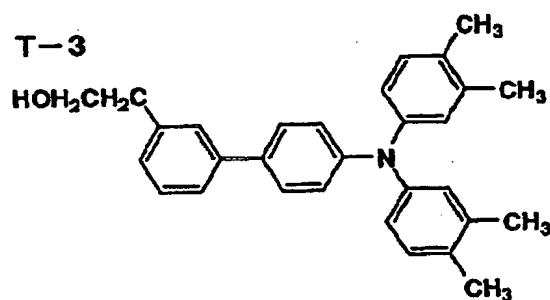
13
T-1

14

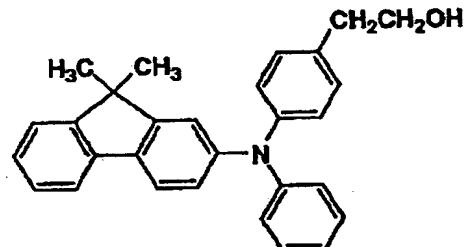
T-2



T-3



T-4

【0084】2. ヒドラジン系化合物
【0085】

* 【化3】

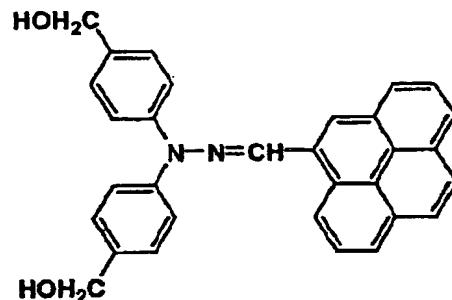
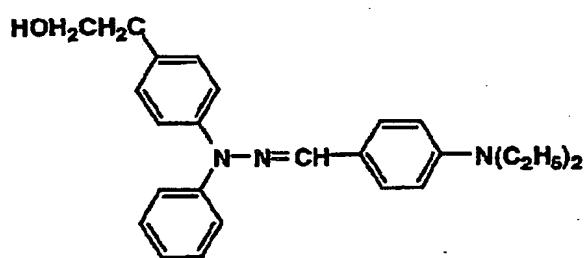
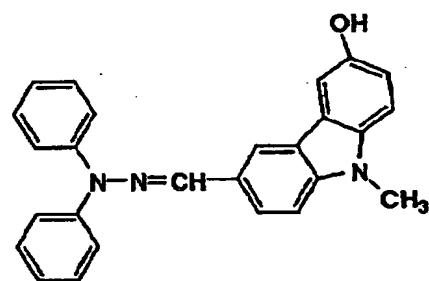
*

40

15

(9)

16

H-1**H-2****H-3**

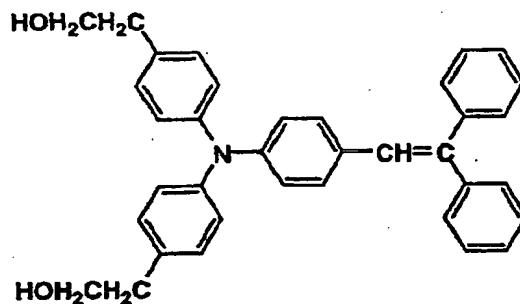
【0086】3. スチルベン系化合物

* 【化4】

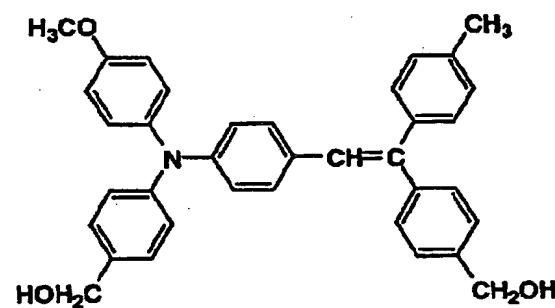
【0087】

*

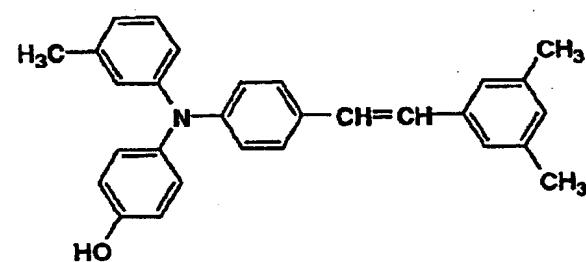
S-1



S-2

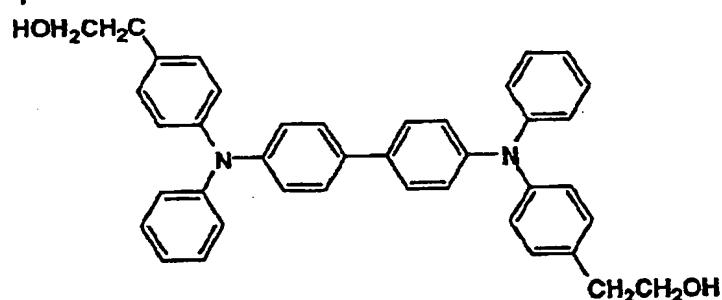


S-3

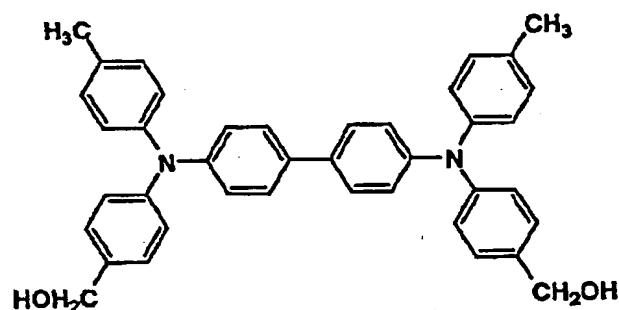
【0088】4. ベンジン系化合物
【0089】

* 【化5】

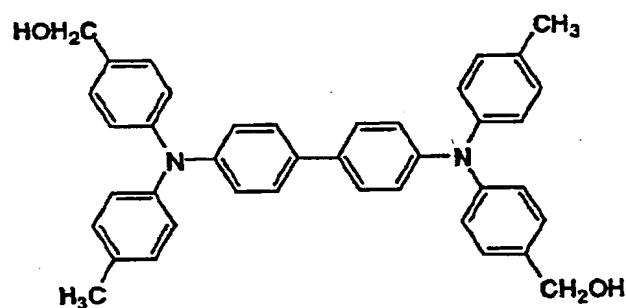
*

19
Be-1

Be-2



Be-3

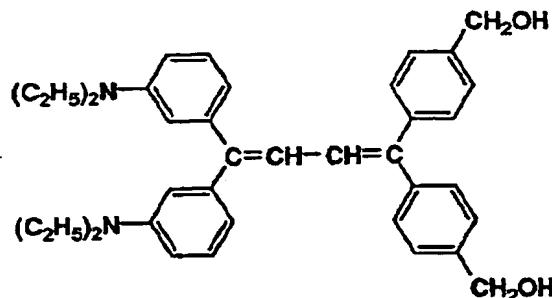


【0090】5. プタジエン系化合物
【0091】

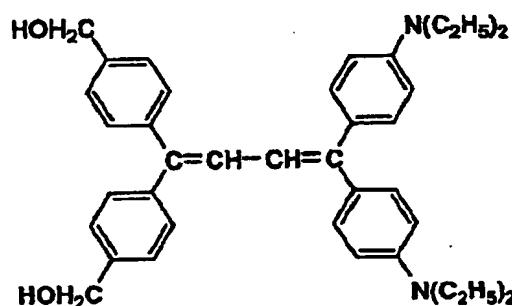
* 【化6】

*

Bu-1



Bu-2



【0092】次に、メルカブト基を有する電荷輸送性化合物の具体例を下記に例示する。メルカブト基を有する電荷輸送性化合物とは、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つメルカブト基を有している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示される電荷輸送性化合物を挙げることができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送能を有し、且つメルカブト基を有している化合物であればよい。

【0093】 $X - (R_s - S H)$.

*

* ここにおいて、

X : 電荷輸送性能を有する構造単位

R_s : 単結合、置換又は無置換のアルキレン、アリーレン基

m : 1 ~ 5 の整数である

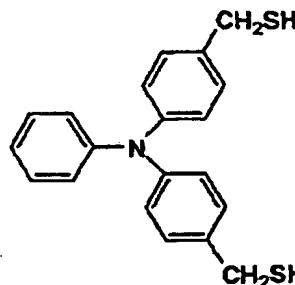
その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。

【0094】

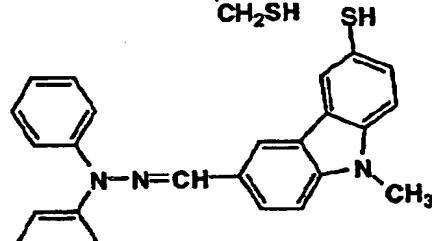
【化7】

30

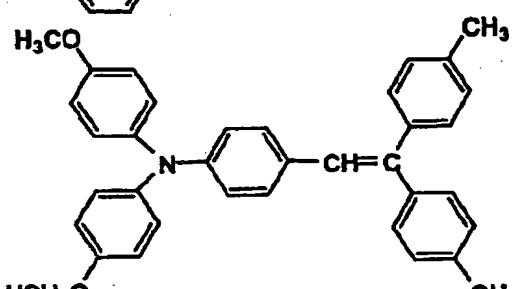
V-1



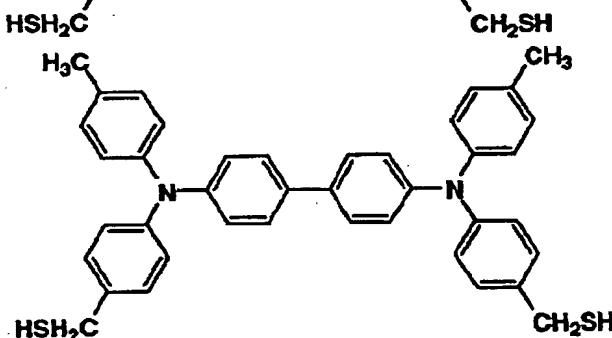
V-2



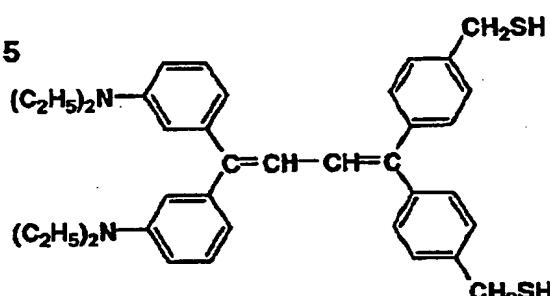
V-3



V-4



V-5



【0095】更に、アミノ基を有する電荷輸送性化合物について説明する。アミノ基を有する電荷輸送性化合物は、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つアミノ基を有している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示される電荷輸送性化合物を挙げることができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送能を有し、且つアミノ基を有している化合物であればよい。

【0096】X- (R_s-NR_mH) 。

ここにおいて、

X：電荷輸送性能を有する構造単位

R_s：単結合、置換、無置換のアルキレン、置換、無置換のアリーレン基

R_m：水素原子、置換、非置換のアルキル基、置換、非置換のアリール基

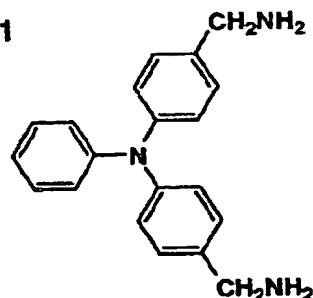
m：1～5の整数である

50 その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものが

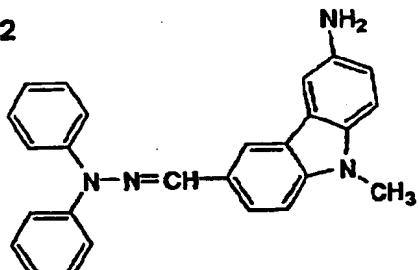
ある。

【0097】

W-1



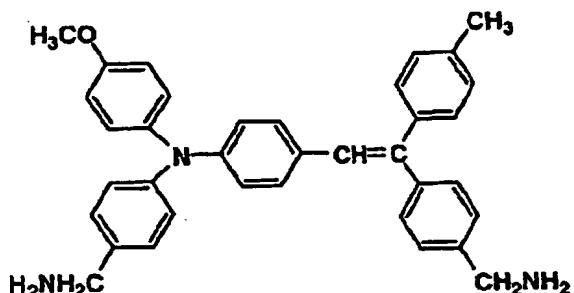
W-2



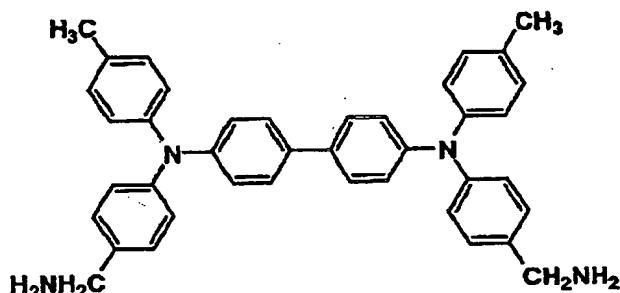
*

* 【化8】

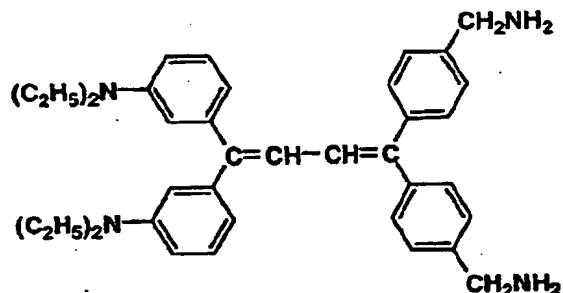
W-3



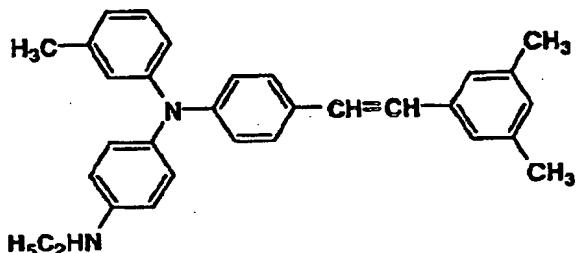
W-4



W-5



W-6



【0098】アミノ基を有する電荷輸送性化合物の中で、第一級アミン化合物 ($-NH_2$) の場合は2個の水素原子が有機ケイ素化合物と反応し、シロキサン構造に連結しても良い。第2級アミン化合物 ($-NHR_1$) の場合は1個の水素原子が有機ケイ素化合物と反応し、 R_1 はブランチとして残存する基でも良く、架橋反応を起

こす基でも良く、電荷輸送物質を含む化合物残基でもよい。

【0099】更に、ケイ素原子含有基を有する電荷輸送性化合物について説明する。ケイ素原子含有基を有する電荷輸送性化合物は、以下のような構造の電荷輸送物質である。この化合物も硬化性有機ケイ素化合物と結合し

て、樹脂層を形成することが出来る。

【0100】

X-(-Y-Si(R₁₁)_a(R₁₂)_b)_n

式中、Xは電荷輸送性能を有する構造単位を含む基であり、R₁₁は水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、アリール基を示し、R₁₂は加水分解性基又は水酸基を示し、Yは置換若しくは未置換のアルキレン基、アリーレン基を示す。aは1～3の整数を示し、nは整数を示す。

【0101】その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。前記シロキサン系樹脂の形成原料：前記一般式(A)から(D)（以下(A)～(D)という）組成比としては、有機ケイ素化合物：(A)+(B)成分1モルに対し、(C)+(D)成分0.05～1モルを用いることが好ましい。

【0102】又、コロイダルシリカ(E)を添加する場合は前記(A)+(B)+(C)+(D)成分の総質量100部に対し(E)を1～30質量部を用いることが好ましい。

【0103】又、前記有機ケイ素化合物やコロイダルシリカと反応して樹脂層を形成することができる反応性電荷輸送性化合物(F)の添加量は、前記(A)+(B)+(C)+(D)成分の総質量100部に対し(F)を1～50質量部を用いることが好ましい。前記(A)+(B)成分が前記の範囲を超えて使用されると、

(A)+(B)成分が少ない場合はシロキサン樹脂層は架橋密度が小さすぎ硬度が不足する。又、(A)+(B)成分が多くすると架橋密度が大きすぎ硬度は十分だが、脆い樹脂層となる。(E)成分のコロイダルシリカ成分の過不足も、(A)+(B)成分と同様の傾向がみられる。一方、(F)成分が少ない場合はシロキサン樹脂層の電荷輸送能が小さく、感度の低下、残電の上昇を生じ、(F)成分が多い場合はシロキサン樹脂層の膜強度が弱くなる傾向がみられる。

【0104】本発明の電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂は予め構造単位にシロキサン結合を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーに触媒や架橋剤を加えて新たな化学結合を形成させ3次元網目構造を形成する事もあり、又加水分解反応とその後の脱水縮合によりシロキサン結合を促進させモノマー、オリゴマー、ポリマーから3次元網目構造を形成する事もできる。

【0105】前記の3次元網目構造を形成させる触媒としては有機カルボン酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミニン酸、炭酸及びチオシアン酸の各アルカリ金属塩、有機アミン塩（水酸化テトラメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムアセテート）、スズ有機酸塩（スタンナスオクトエート、ジブチルチジニアセテート、ジブチルチジラウレート、ジブチルチジメルカブチド、ジブチルチントオカルボキシレート、ジブチルチジマリエート

10

20

30

40

40

50

等）、アルミニウム、亜鉛のオクテン酸、ナフテン酸塩、アセチルアセトン錯化合物等が挙げられる。

【0106】本発明の有機感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の両方の機能を有する単層型感光層）等の感光層とその上に本発明の樹脂層を塗設した構成をとるのが好ましい。又、前記電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層は各層が複数の層から構成されていてもよい。

【0107】本発明の電荷発生層に含有される電荷発生物質(CGM)としては、例えばフタロシアニン顔料、多環キノン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム顔料、スクワリリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素等が挙げられ、これらの電荷発生物質(CGM)は単独で又は適当なバインダー樹脂と共に層形成が行われる。

【0108】前記電荷輸送層に含有される電荷輸送物質(CTM)としては、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン誘導体、スチルベン化合物、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルビレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられこれらの電荷輸送物質(CTM)は通常バインダーと共に層形成が行われる。

【0109】電荷発生層(CGL)、電荷輸送層(CTL)に含有されるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0110】本発明に於いて電荷発生層中の電荷発生物質とバインダー樹脂との割合は質量比で1:10～10:1が好ましい。また、電荷発生層の膜厚は5μm以下が好ましく、特に0.05～2μmが好ましい。

【0111】又、電荷輸送層は前記の電荷輸送物質とバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解し、その溶液を塗布乾燥することによって形成される。電荷輸送物質とバイン

28

ダーゲルとの混合割合は質量比で10:1~1:10が好ましい。

【0112】電荷輸送層の膜厚は通常5~50μm、特に10~40μmが好ましい。また、電荷輸送層が複数設けられている場合は、電荷輸送層の上層の膜厚は10μm以下が好ましく、かつ、電荷輸送層の上層の下に設けられた電荷輸送層の全膜厚より小さいことが好ましい。

【0113】本発明に用いられる有機感光体のシロキサン系樹脂を含む樹脂層は、表面層が電荷輸送層の場合は前記電荷輸送層を兼ねても良いが、好ましくは電荷輸送層もしくは電荷発生層とは別層の表面層として設けるのがよい。この場合、前記感光層と本発明の樹脂層の間に更に別層を設けても良い。又電子写真感光体の表面特性を改良する目的で該樹脂層の上に更に薄層の保護層を設けても良い。

【0114】本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリヤー機能を備えた中間層（下引き層）を設けるのが好ましい。

【0115】中間層用の材料としては、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂ポリアミド類（ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン6.10、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等）、ポリウレタン、ゼラチン及び酸化アルミニウムを用いた中間層、或いは特開平9-68870号公報の如く金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤による硬化型中間層等が挙げられる。中間層の膜厚は、0.1~10μmが好ましく、特には0.1~5μmが好ましい。

【0116】次に本発明に用いられる感光体の導電性支持体としては、

- 1) アルミニウム板、ステンレス板などの金属板
- 2) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金などの金属薄層をラミネート若しくは蒸着によって設けたもの
- 3) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫などの導電性化合物の層を塗布若しくは蒸着によって設けたもの等が挙げられる。

【0117】本発明で用いられる導電性支持体の材料としては、主としてアルミニウム、銅、真鍮、スチール、ステンレス等の金属材料、その他プラスチック材料をベルト状またはドラム状に成形加工したものが用いられる。中でもコスト及び加工性等に優れたアルミニウムが好ましく用いられ、通常押出成型または引抜成型された薄肉円筒状のアルミニウム素管が多く用いられる。

【0118】また、前記導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものであっても良い。

【0119】次に本発明に用いられる感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、樹脂層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお前記スプレー塗布については例えば特開平3-90250号及び同3-269238号公報に詳細に記載され、前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0120】本発明に用いられる感光体は前記樹脂層が塗布形成された後、50℃以上好ましくは、60~200℃の温度で加熱乾燥する事が好ましい。この加熱乾燥により、残存塗布溶媒を少なくすると共に、硬化性樹脂層を十分に硬化させることができる。

【0121】又、本発明の樹脂層には酸化防止剤が添加されているのが好ましい。酸化防止剤とは、その代表的なものは電子写真感光体中ないしは感光体表面に存在する自動酸化性物質に対して、光、熱、放電等の条件下で酸素の作用を防止ないし、抑制する性質を有する物質である。詳しくは下記の化合物群が挙げられる。

【0122】(1) ラジカル連鎖禁止剤

・フェノール系酸化防止剤

ヒンダードフェノール系

・アミン系酸化防止剤

ヒンダードアミン系

ジアリルジアミン系

ジアリルアミン系

・ハイドロキノン系酸化防止剤

(2) 過酸化物分解剤

・硫黄系酸化防止剤

チオエーテル類

・磷酸系酸化防止剤

亜磷酸エステル類

尚、ヒンダードフェノール系とは、フェノール性OH基ないしはフェノール性OHのアルコキシ化基のオルト位にかさ高い有機基を有する化合物であり、ヒンダードアミン系とはN原子近傍にかさ高い有機基を有する化合物である。かさ高い有機基としては分岐状アルキル基があり、例えばt-ブチル基が好ましい。

【0123】上記酸化防止剤のうちでは、(1)のラジカル連鎖禁止剤が良く、特にヒンダードフェノール系或いはヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。

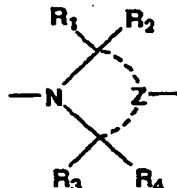
【0124】又、2種以上のものを併用してもよく、例えば(1)のヒンダードフェノール系酸化防止剤と(2)のチオエーテル類の酸化防止剤との併用も良い。

【0125】本発明において、更に好ましいものとしては、分子中に上記ヒンダードアミン構造を有するものが画像ボケ防止や黒ボチ対策等の画質改善に良く、別の態

様として、ヒンダードフェノール構造単位とヒンダードアミン構造単位を分子内に含んでいるものも同様に好ましい。

【0126】本発明において好ましく用いられるヒンダードフェノール系及びヒンダードアミン系酸化防止剤と*

一般式 [A]



【0128】式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は各水素原子又はアルキル基、アリール基を表し、Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団を表す。またR₁、R₂の組及びR₃、R₄の組の夫々の組においてその1つはZの中に組込まれて二重結合を与えてよい。

【0129】更に、R₁は分岐状アルキル基、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、R₁、R₂及びR₃は相互に連結して環を形成してもよい。

【0130】R₁は水素原子、アルキル基又はアルキリデン基を表す。前記R₁、R₂、R₃及びR₄は好ましくは炭素数1～40個のアルキル基であって、該アルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアリール基、アルコキシ基、カルボン酸基、アミド基、ハロゲン原子等任意のものが挙げられる。

【0131】Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団であり、好ましくは5員環、6員環を構成する原子団である。
30

【0132】好ましい環構造としては、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、セレナゾリジン、ピロリン、イミダゾリン、イソインドリン、テトラヒドロイソキノリン、テトラヒドロピリジン、ジヒドロピリジン、ジヒドロイソキノリン、オキサゾリン、チアゾリン、セレナゾリン、ピロール等の各環が挙げられ、特に好ましくはピペリジン、ピペラジン、モルホリン及びピロリジンの各環である。

【0133】前記R₁、R₂は炭素数3～40のtert-もしくはsec-アルキル基が好ましい。

【0134】R₃及びR₄はアルキル基としては、炭素数1～40のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が挙げられる。またR₃とR₄が環となる場合にはクロマン環が好ましい。

【0135】R₁の表すアルキル基、アルキリデン基を表し、炭素数1～40のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数1～18のものである。

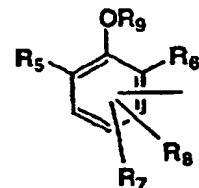
【0136】ヒンダードフェノール系或いはヒンダード 50

*して、下記一般式[A]及び[B]を構造単位として有する化合物がある。

【0127】

【化9】

一般式 [B]



アミン系酸化防止剤の樹脂中の含有量は0.01～25質量%が好ましい。25質量%より多い含有量では樹脂層中の電荷輸送性能の低下が起り、残留電位が増加しやすくなり、又膜強度の低下が発生する可能性がある。更に好ましくは0.1～10質量%がよい。

【0137】又、前記酸化防止剤は下層の電荷発生層或いは電荷輸送層、中間層等にも必要により含有させても良い。これらの層への前記酸化防止剤の添加量は各層に対して0.01～25質量%が好ましい。

【0138】又、製品化されている酸化防止剤としては以下のようない化合物、例えば「イルガノックス1076」、「イルガノックス1010」、「イルガノックス1098」、「イルガノックス245」、「イルガノックス1330」、「イルガノックス3114」、「イルガノックス1076」「3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシビフェニル」以上ヒンダードフェノール系、「サノールLS2626」、「サノールLS765」、「サノールLS2626」、「サノールLS770」、「サノールLS744」、「チヌビン144」、「チヌビン622LD」、「マークLA57」、「マークLA67」、「マークLA62」、「マークLA68」、「マークLA63」以上ヒンダードアミン系が挙げられる。10μm以下が好ましい。

【0139】本発明は、複写機、レーザープリンタ、LEDプリンタ、液晶シャッタ式プリンタ等の電子写真装置一般に適用し得るものであるが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版、ファクシミリ等の装置にも広く適用し得るものである。
40

【0140】尚、感光体ドラム(有機感光体)と、帶電器、像露光器、現像器、あるいは転写体を分離する機構のいずれか1つを一体的に組み合わせてプロセスカートリッジとし、電子写真画像形成装置に出し入れ自由に設計されている態様は本発明の好ましい実施態様の一つといえる。

【0141】

【実施例】次に本発明の効果を、実施例により更に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

尚、「部」とは「質量部」を表す。

【0142】感光体の作製

(下引き層)

チタンキレート化合物 (TC-750 : 松本製薬社製)	30 g
シランカップリング剤 (KBM-503 : 信越化学社製)	17 g
2-プロパノール	150 ml

上記塗布液を用いて直径 80 mm の円筒形の導電性支持

* 【0144】

体上に、膜厚 0.5 μm となるよう塗布した。※

(電荷発生層)

Y型チタニルフタロシアニン	60 g
シリコーン変性ブチラール樹脂 (X-40-1211M : 信越化学社製)	700 g
t-ブタノール	1600 ml
2-メトキシメチルペントナノン	400 ml

を混合し、サンドミルを用いて 10 時間分散し、電荷発★形成した。

生層塗布液を調製した。この塗布液を前記下引き層の上

* 【0145】

に浸漬塗布法で塗布し、膜厚 0.2 μm の電荷発生層を★

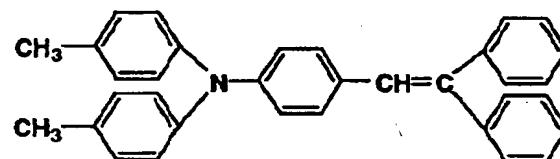
(電荷輸送層)

電荷輸送物質 (A)	200 g
ポリカーボネート (Z-300 : 三菱ガス化学社製)	300 g
ジクロロメタン	2000 ml

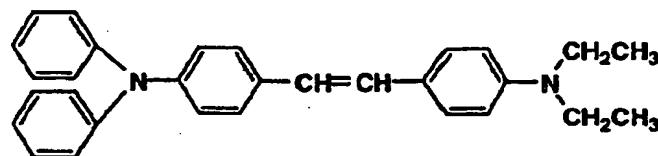
【0146】

【化10】

(A)



(B)



【0147】を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調☆で塗布し、膜厚 20 μm の電荷輸送層を形成した。
製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法 40 【0148】

(表面保護層)

メチルトリメトキシシラン	180 g
化合物 (T-1)	60 g
酸化防止剤 (サノール LS 2626 : 三共社製)	1 g
2-プロパノール	225 g
コロイダルシリカ (30% メタノール溶液 : 日産化学社製)	40 g
3% 酢酸	30 g
アルミニウムトリスアセチルアセトナート	3 g

メチルトリメトキシシラン、2-プロパノール、3% 酢リゴマー化液を調製した。次いでこのオリゴマー化液に酸を混合し、室温で 16 時間攪拌してシラン化合物のオ 50 化合物 T-1、酸化防止剤、コロイダルシリカ、アルミ

ニウムトリスアセチルアセトナートを加えて2時間攪拌した後、濾過して表面保護層用塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により厚さ $2.5\mu\text{m}$ の樹脂層を形成し、 110°C 、1時間の加熱硬化を行い、架橋構造を有するシロキサン系樹*

(表面保護層)

フェノキシ樹脂 (PKHH: ユニオンカーバイド社製)	100 g
ジイソシアネート (TDI: 日本ポリウレタン社製)	60 g
1,3-ジオキソラン	800 g

これらを攪拌溶解した後、濾過して表面保護層用塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により厚さ $3\mu\text{m}$ の樹脂層(表面保護層)を形成し、 110°C 、1時間の加熱硬化を行い、感光体2を作製した。

【0151】感光体3の作製

* 脂層を形成して感光体1を作製した。

【0149】感光体2の作製

感光体1において表面保護層を次のように変更し、感光体2を作製した。

【0150】

【0152】感光体4の作製

感光体1において電荷輸送層を次のように変更し感光体4を作製した。

【0153】

(電荷輸送層)	
電荷輸送物質 (B)	150 g
ポリカーボネート (Z-300: 三菱ガス化学社製)	300 g
ジクロロメタン	2000 ml

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

★ 【0154】その上の表面保護層は感光体1と同様に設置した。

現像剤の作製

現像剤1の作製

カーボンブラック MA-100 (三菱カーボン社製)	100 g
スチレン-酢酸ビニル共重合体	800 g
レシチン	5 g
アイソパーH	3000 g

を混合し、サンドグラインダーを用いて分散を行い、液体現像剤1を製造した。

【0155】このトナーの個数平均粒径は $3\mu\text{m}$ 、形状係数は 1.50 であった。

現像剤2の作製

n-ドデシル硫酸ナトリウム 0.90kg と純水 10L を入れ、攪拌溶解する。この液に攪拌下、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック) 1.2kg を徐々に加え、次いでサンドグラインダー(媒体分散機)を用いて、20時間連続分散した。分散後、大塚電子社製電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、質量平均粒径で 122nm であった。

【0156】また、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形分濃度は 16.6質量\% であった。この分散液を「着色剤分散液1」とする。

【0157】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.055kg をイオン交換水 4L に混合し、室温下攪拌溶解する。これをアニオン界面活性剤溶液Aとする。

【0158】ノニルフェノールアルキルエーテル 0.014kg をイオン交換水 12L に混合し、室温下攪拌溶解する。これを開始剤溶液Aと呼ぶ。

30 【0159】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた 100L の反応釜に数平均分子量(Mn)が 3500 のポリブロビレンエマルジョン 3.41kg とアニオン界面活性剤溶液Aとノニオン界面活性剤溶液とを入れ、攪拌を開始する。次いでイオン交換水 44L を加える。

【0160】加熱を開始し、液温度が 75°C になったところで開始剤溶液Aを全量添加する。その後液温度を $75\pm1^\circ\text{C}$ に制御しながらスチレン 12.1kg とアクリル酸n-ブチル 2.88kg とメタクリル酸 1.04kg とt-ドデシルメルカプタン 548g とを投入する。

【0161】更に液温度を $80^\circ\text{C}\pm1^\circ\text{C}$ に下げて、6時間加熱攪拌を行った。液温度を 40°C 以下に冷却し攪拌を停止する。ポールフィルターで濾過し、これをラテックスA1とした。

【0162】尚、ラテックスA1中の樹脂粒子のガラス転移温度は 57°C 、軟化点 121°C 、分子量分布は重量平均分子量 $12,700$ 、質量平均粒径は 120nm であった。

【0163】過硫酸カリウム 200.7g をイオン交換水 12L に混合し、室温下攪拌溶解する。これを開始剤溶液Bとする。

* 脂層を形成して感光体1を作製した。

【0149】感光体2の作製

感光体1において表面保護層を次のように変更し、感光体2を作製した。

【0150】

【0164】温度センサー、冷却管、窒素導入管、樹型バッフルを付けた100Lの反応釜にノニオン界面活性剤溶液を入れ、攪拌を開始する。次いでイオン交換水4Lを投入する。

【0165】加熱を開始し、液温度が70℃になったところで開始剤溶液Bを添加する。この時、スチレン11kgとアクリル酸n-ブチル4kgと、メタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン9.02gとをあらかじめ混合した溶液を投入する。

【0166】その後、液温度を72±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。更に液温度を80±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。次いで液温度を40℃以下に冷却し、攪拌を停止する。ポールフィルターで濾過し、この濾液をラテックスB1とした。尚、ラテックスB1の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は重量平均分子量24.5万、質量平均粒径は110nmであった。

【0167】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgとイオン交換水20Lを入れ、攪拌溶解する。これを塩化ナトリウム溶液Aとする。

【0168】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、樹型バッフルを付けた100LのSUS反応釜（攪拌翼はアンカー翼）に上記で作製したラテックスA1、20kgとラテックスB1、5.2kgと着色剤分散液1、0.4kgとイオン交換水20kgとを入れ攪拌する。次いで35℃に加温し、塩化ナトリウム溶液Aを添加する。その後5分間放置した後に昇温を開始し、液温度を85℃まで5分で昇温する（昇温速度10℃/分）。液温度85±2℃にて6時間加熱攪拌し、塩析・融着させる。その後30℃以下に冷却し、攪拌を停止する。目開き45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液（1）とする。次いで遠心分離機を使用し、会合液（1）よりウエットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後イオン交換水により洗浄した。

【0169】上記で洗浄を完了したウエットケーキ状の着色粒子を40℃の温風で乾燥し着色粒子を得た。この着色粒子の個数平均粒径は2.5μmであった。更にこの着色粒子100gに0.25質量%の石油スルホン酸バリウム塩（スルホールBa-30N）のIPソルベント1620溶液250gとを混合してサンドグラインダーで均一に分散させて、更に0.25質量%の石油スルホン酸バリウム塩（スルホールBa-30N）のIPソルベント1620溶液3150gを加えて希釈して個数平均粒径2.5μm、形状係数1.40の液体現像剤2を得た。

【0170】現像剤3の作製

*

*スチレン：ブチルアクリレート：ブチルメタクリレート=75:20:5の質量比からなるスチレンーアクリル樹脂100部、カーボンブラック10部、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量3500）4部とを溶融・混練した後、機械式粉碎機を使用し微粉碎を行い、風力分级機により分级して個数平均粒径が8.5μmの着色粒子を得た。この着色粒子に対して疎水性シリカ（疎水化度75/数平均一次粒子径12nm）を1.2質量%を添加し、ヘンシェルミキサーの周速を40m/s、50℃で10分間混合し、トナーを得た。このトナーを現像剤1と同様に液体現像剤3とした。このトナーの個数平均粒径は8.5μm、形状係数は1.65であった。

【0171】現像剤3の評価にあたっては、Konica a7060用の乾式二成分現像剤として用いた。

【0172】特性評価

1. 時間応答性

感光体の時間応答性評価は感光体試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて行った。

【0173】作製したドラムを約5×5(cm)の平板状に切り出して試験器に装着し、スタティックモードにて、帯電電位-600~-650(V)になるように設定し、露光量は白色光にて感光体の表面電位が-200(V)以下となる十分な光量に設定し、光照射後の表面電位を10ms間隔で測定した。応答速度として光照射から隣り合う時間で測定した表面電位の差の10点平均が10V以内となるまでの時間を求めた。

【0174】2. 画像品質

特性品質評価は各感光体をコニカ社製デジタル複写機Konica a7060（レーザ露光、反転現像、爪分離、ブレードクリーニングプロセスを有する）を液体現像用に改造した改造機に搭載し、初期帯電電位を-750Vに設定して低温低湿環境（10℃、20%RH LLと表示）と高温高湿環境（30℃、80%RH HHと表示）にて画像評価を行った。

【0175】画像品質評価は露光スポット面積を3200、1900、800(μm²)に変化させて、画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を用い目視評価した。

【0176】ドット画像品質評価

◎：極めて良好

○：良好

△：軽微な劣化又は文字チリ有り

×：ドットの乱れ、激しい文字チリ発生

【0177】

【表1】

	感光体	応答性 (sec)	現像剤	画像特性スポット面積(μm^2)					
				3200		1900		800	
				HH	LL	HH	LL	HH	LL
実施例1	1	0.05	1	○	○	○	◎	○	◎
実施例2	1	0.05	2	○	○	◎	◎	○	◎
比較例1	1	0.05	3	△	△	△	△	×	△
比較例2	2	0.20	1	×	○	×	△	×	△
比較例3	4	0.27	1	○	○	○	△	○	×

【0178】3. 耐久性

耐久性評価は各感光体をコニカ社製デジタル複写機Konica 7060（レーザ露光、反転現像、爪分離、ブレードクリーニングプロセスを有する）に搭載し、常温常湿環境（20°C、50%RH）にて5万コピーの実写試験を行った。

【0179】5万コピーの実写後の感光体を上記した常*

* 温常温環境にて、露光スポット面積を3200、1900、800 (μm^2) に変化させて、画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を用いて目視にて評価した。

【0180】

【表2】

	感光体	応答性 (sec)	現像剤	画像特性スポット面積(μm^2)					
				3200		1900		800	
				スタート	5万後	スタート	5万後	スタート	5万後
実施例3	1	0.05	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例4	3	0.05	1	○	○	○	△	△	×

【0181】シロキサン系樹脂含有表面保護層の設置により耐久テストを通じての高解像度の画像確保が可能となることがわかる。

【0182】

【発明の効果】本発明により、解像度低下現象を抑制し、長期に亘って高解像度の画像を提供できる電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカードリッジを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用できる画像形成プロセスの構成説明図。

【図2】本発明に使用できる画像形成プロセスの構成説明図。

※ 【図3】本発明に使用できる画像形成プロセスの構成説明図。

【図4】本発明に使用できる画像形成プロセスの構成説明図。

【符号の説明】

A 転写部材

B 記録材（転写材）

E コロナ帯電器

F 塗布器

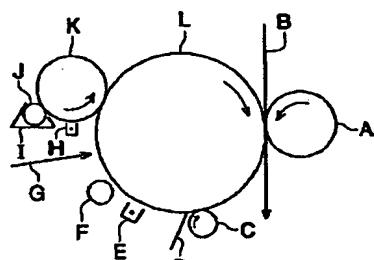
I トナー容器

K 現像ローラー

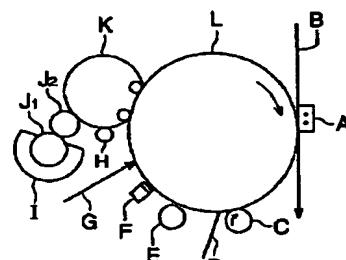
L 光導電体（有機感光体）

※ ○ クリーニングローラー

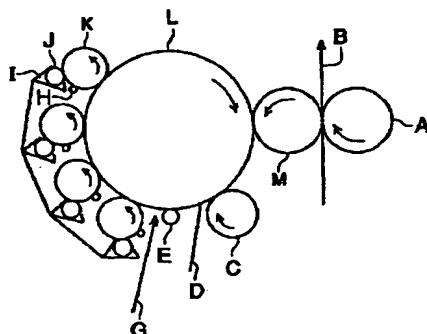
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

